

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	チート ⁷ (参考)
G 0 3 F	7/039	6 0 1	2 H 0 2 5
	7/004	5 0 4	2 H 0 9 6
	7/095		5 P 0 4 6
	7/28	5 1 1	
H 0 1 L	21/027		5 1 1
		H 0 1 L	21/30
			5 0 2 R
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 30 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願2000-8239(P2000-8239)		
(22) 出願日	平成12年1月17日 (2000.1.17)		
(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中根210番地		
(72) 発明者	水谷 一良 静岡県藤原郡吉田町川尻4006番地 富士写真フイルム株式会社内		
(74) 代理人	100105647 弁理士 小栗 昌平 (外6名) Fターム(参考) 2B025 A001 A002 A003 A016 A004 A008 A003 B000 B007 B010 B002 B011 B000 C043 C003 C004 C030 F017 2B096 B011 E003 E005 G008 5B046 A007		

(54) 【発明の名称】 塗膜外観露光用ポジ型フォトレジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 半導体デバイスの製造において、高感度であって、0.15μm以下の高解像力を有し、しかも矩形形状を有するレジストパターンを与え、現像液への濡れ性が良好で現像欠陥が少ないポジ型フォトレジスト組成物を提供すること、及び2層レジスト法において、数素子プラズマエッチング工程での下層へのパターン転写の際に寸法シフトが小さいポジ型フォトレジスト組成物を提供すること。

【解決手段】 特定のシリコン含有繰り返し単位と、特定の構造の繰り返し単位のうち少なくともいずれかの繰り返し単位を含有し、酸的作用によりアルカリ現像液に対する溶解度が増大する酸分解性ポリマーを含有することを特徴とするポジ型フォトレジスト組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) 活性光線または放射線の照射により、酸を発生する化合物、

(B) 下記一般式 (C1) 及び (C2) で表される繰り返し単位より選択される少なくとも一種を含む、酸の作用により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が増加する樹脂を含有することを特徴とする遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物、

【化1】



(C1)



(C2)

式中、 $R_{11} \sim R_{16}$ は、同一でも異なってもよく、水素原子、置換基を有しているもアルキル基、置換基を有しているもよい環状炭化水素基、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシ基、 $-C(=O)-Y-A-R_{11}$ 、 $-C(=O)-Y-A-COO(CH_2)_2SiR'R''R'''$ 、 $-COOR_{11}$ 、 $-COO(CH_2)_2SiR'R''R'''$ ただし $R_{11} \sim R_{16}$ のうち少なくとも一つは $-C(=O)-Y-A-COO(CH_2)_2SiR'R''R'''$ か $-COO(CH_2)_2SiR'R''R'''$ のいずれかであり、同様に $R_{13} \sim R_{16}$ のうち少なくとも一つは $-C(=O)-Y-A-COO(CH_2)_2SiR'R''R'''$ か $-COO(CH_2)_2SiR'R''R'''$ のいずれかである。 R' 、 R'' および R''' は、同一でも異なってもよく、アルキル基、トリアルキルシリル基またはトリアルキルシリルオキシ基を表す。 Y は、酸素原子、イオウ原子、 $-NH-$ 、 $-NHSO_2-$ 、 $-NHSO_2NH-$ から選ばれた2個の結合基、 R_{13} は、 $-COOH$ 、 $-COOR_{13}$ (R_{13} は R_{11} の定義と同義および下記ラクトン構造)、 $-CN$ 、水酸基、置換基を有しているもよいアルコキシ基、 $-CONH-$ 、 R_{11} 、 $-CONHSO_2-$ 、 R_{11} または下記ラクトン構造を表す。

【化2】



R_{17} は置換基を有しているもよいアルキル基、置換基を有しているもよい環状アルキル基を表す。 A は単結合、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基またはウレアよりなる群から選択される単独あるいは2つ以上の基の組み合わせを表す。 $R_{23} \sim R_{26}$ は、同じでも異なってもよく、

水素原子または置換基を有しているもよいアルキル基を表す。 a 、 b はそれぞれ1または2を表す。

【請求項2】(A) 活性光線または放射線の照射により、酸を発生する化合物

(B) 請求項1記載の、酸の作用により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が増加する樹脂

(C) 有機塩基性化合物

(D) シリコン系、フッ素系またはノニオン系から選ばれる界面活性剤

(E) 上記(A)から(D)を溶解する有機溶剤を含有することを特徴とする遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体集積回路素子、集積回路製造用マスク、プリント配基板、液晶パネル等の製造に用いるポジ型フォトレジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体素子、磁気バブルメモリ、集積回路等の電子部品を製造するためのパターン形成法としては、従来より、紫外線又は可視光線に感光するフォトレジストを利用する方法が幅広く実用に供されている。フォトレジストには、光照射により放熱部材が現像液中に溶解するネガ型と、反対に可溶化するポジ型とがあるが、ネガ型はポジ型に比べて感度が良く、湿式エッチングに必要な基板との接着性及び耐薬品性にも優れていることから、近年までフォトレジストの主流を占めていた。

【0003】しかし、半導体素子等の高密度化・高集積化に伴い、パターンの線幅や間隔が極めて小さくなり、また、基板のエッチングにはドライエッチングが採用されるようになったことから、フォトレジストには高解像度及び高ドライエッチング耐性が求められるようになり、現在ではポジ型フォトレジストが大部分を占めるようになった。特に、ポジ型フォトレジストの中でも、感度、解像度、ドライエッチング耐性に優れることから、例えばジェー・シー・ストリエータ著、コダック・マイクロエレクトロニクス・セミナー・プロシーディングス、第116頁(1976年)(J.C. Strieter, Kodak Microelectronics Seminar Proceedings, 116 (1976年)等に記載されているアルカリ可溶性のノボラック樹脂をベースにしたアルカリ現像型のポジ型フォトレジストが現行プロセスの主流となっている。

【0004】しかしながら、近年電子機器の多機能化、高度化に伴い、さらに高密度化及び高集積化を図るべくパターンの微細化が強く要請されている。

【0005】即ち、集積回路の横方向の寸法の縮小に比べてその縦方向の寸法はあまり縮小されていかないうちに、レジストパターンの幅に対する高さの比は大きくな

らざるを得なかった。このため、複雑な段差構造を有するウエハー上でレジストパターンの寸法変化を抑えていくことは、パターンの微細化が進むにつれてより困難になってきた。

【0006】さらに、各種の露光方式においても、最小寸法の微小に伴ない問題が生じてきている。例えば、光による露光では、基板の浸透に基づく反射光の干渉作用が、寸法精度に大きな影響を与えるようになり、一方電子ビーム露光においては、電子の拡散散乱によって生ずる近接効果により、微細なレジストパターンの高さとの比を大きくすることができなくなった。

【0007】これらの多くの問題は多層レジストシステムを用いることにより解消されることが見出された。多層レジストシステムについては、ソリッドステート・テクノロジー、74(1981) [Solid State Technology, 74(1981)] に概説が掲載されているが、この他にもこのシステムに関する多くの研究が発表されている。一般的に多層レジスト法には3層レジスト法と2層レジスト法がある。3層レジスト法は、段差基板上に有機平坦化膜を塗布し、その上に、無機中間層、レジストを重ね、レジストをパターンニングした後、これをマスクとして無機中間層をドライエッチングし、さらに、無機中間層をマスクとして有機平坦化膜をO₂ RIE (リアクティブイオンエッチング) によりパターンニングする方法である。この方法は、基本的には、従来からの技術が使用できるために、早くから検討が開始されたが、工程が非常に複雑である、あるいは有機膜、無機膜、有機膜と3層特性の異なるものが重なるために中間層にクラックやピンホールが発生しやすいといったことが問題点になっている。

【0008】この3層レジスト法に対して、2層レジスト法では、3層レジスト法でのレジストと無機中間層の両方の性質を兼ね備えたレジスト、すなわち、酸素プラズマ耐性のあるレジストを用いるために、クラックやピンホールの発生が抑えられ、また、3層から2層になるので工程が簡略化される。しかし、3層レジスト法では、上層レジストに従来のレジストが使用できるのに対して、2層レジスト法では、新たに酸素プラズマ耐性のあるレジストを開発しなければならぬという課題があった。

【0009】以上の背景から、2層レジスト法等の上層レジストとして使用できる酸素プラズマ耐性に優れた、高感度、高解像度のポジ型フォトリソレジスト、特に、現行プロセスを変えずに使用できるアルカリ現像方式のレジストの開発が望まれていた。

【0010】さらに、ハーフミクロン以下の線幅からなる超微細パターンの加工が必要なシリコンの製造等においては、リソグラフィに用いられる露光装置の使用波長の短波長が進行し、今やKrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー光を用いる事が検討され

るまでになってきている。このような短波長の光リソグラフィでは、レジストは化学増幅型と呼ばれるものを用いるのが一般的である。なかでもArFエキシマレーザー光を利用する場合は、膜の光学的透明性の観点からレジストの主成分となるバインダー樹脂中にフェノール構造を導入する事は適当ではなく、トリアルキルエステル等の3級エステル、1-アルキルアジマンチルエステル、カルボン酸のTHP保護体など、酸で分解してカルボキシ基を発生する構造を画像形成性部位として含有する樹脂ポリマーをバインダーとして用いるのが一般的である。ArFエキシマレーザー光に透明な画像形成性部位を含有するSi含有ポリマーは、例えば特開平8-160623、特開平10-324748、特開平11-60733、特開平11-60734に開示されている。しかし現像液への濡れ性の低下により現像欠陥を発生しやすいという問題点を有する。さらにはパターンが矩形形状にならず、次の酸素プラズマ工程において下層へのパターン転写時に寸法シフトが大きくなるという問題点を有していた。

【0011】SPIE、第3678巻、241項には、酸分解性エステル末端にトリシロキシ(トリメチルシリル)シリルエチル基を含有するビニルポリマーを用いた化学増幅型レジストが開示されている。また、SPIE、第3678巻、214項及び562項には、酸分解性エステル末端にトリメチルシリル(トリメチルシリル)ジシラヘチルメチルプロピルエステルを含有するビニルポリマーを用いた化学増幅型レジストが開示されている。しかしながら、これらの技術でもトリシロキシ(トリメチルシリル)シリルエチル基に起因する基板との密着性、及び現像液への濡れ性の低下という問題点が存在した。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、半導体デバイスの製造において、高感度であって、0.16μm以下の高解像力を有し、しかも矩形形状を有するレジストパターンを与えるポジ型フォトリソレジスト組成物を提供することである。本発明の他の目的は、現像液への濡れ性が良好で現像欠陥が少ないポジ型フォトリソレジスト組成物を提供することである。本発明のさらなる他の目的は、2層レジスト法において、酸素プラズマエッチング工程での下層へのパターン転写の際に寸法シフトが小さいポジ型フォトリソレジスト組成物を提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ポジ型化学増幅系におけるレジスト組成物について鋭意検討した結果、特定の繰り返し単位を共重合させた酸分解性樹脂を用いることにより、本発明の目的が達成されることを見出した。即ち、上記目的は、下記構成を有するポジ型フォトリソレジスト組成物を用いることにより達成される。

【0014】(1) (A) 活性光線または放射線の照射

により、酸を発生する化合物、(B)下記一般式(C1)及び(C2)で表される繰り返し単位より選択される少なくとも一種を含む、酸の作用により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が増加する樹脂を含有することを特徴とする遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【0015】

【化3】



(C1)

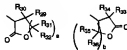


(C2)

【0016】式中、R₀₁～R₀₄は、同じでも異なってもよく、水素原子、置換基を有していてもアルキル基、置換基を有していてもよい環状炭化水素基、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、-C(=O)-Y-A-R₀₅、-C(=O)-Y-A-COO(CH₂)₂SiR'¹R''R'''、-COOR₀₁₁、-COO(CH₂)₂SiR'¹R''R'''ただしR₀₁～R₀₄のうち少なくとも一つは-C(=O)-Y-A-COO(CH₂)₂SiR'¹R''R'''か-COO(CH₂)₂SiR'¹R''R'''のいずれかであり、同様にR₀₅～R₀₈のうち少なくとも一つは-C(=O)-Y-A-COO(CH₂)₂SiR'¹R''R'''か-COO(CH₂)₂SiR'¹R''R'''のいずれかである。R'¹、R''²およびR'''³は、同一でも異なってもよく、アルキル基、トリアルキルシリル基またはトリアルキルシリルオキシ基を表す。Yは、酸素原子、イオウ原子、-NH-、-NHSO₂-、-NHSO₂NH-から選ばれる2価の結合基、R₀₉は、-COOH、-COOR₀₁₂(R₀₁₂はR₀₁₁の定義と同義および下記ラクトン構造)、-CN、水酸基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、-CONH-R₀₁₃、-CONHSO₂-R₀₁₃または下記ラクトン構造を表す。

【0017】

【化4】



【0018】R₀₁₁は置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよい環状炭化水素基を表す。Aは単結合、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基またはウレアよりなる群から選択される単鎖あるいは2つ以上

の基の組み合わせを表す。

【0019】R₀₁₄～R₀₁₆は、同じでも異なってもよく、水素原子または置換基を有していてもよいアルキル基を表す。a、bはそれぞれ1または2を表す。

【0020】(2)(A)活性光線または放射線の照射により、酸を発生する化合物

(B)前記(1)記載の、酸の作用により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が増加する樹脂

(C)有機塩基性化合物

(D)シリコン系、フッ素系またはノニオン系から選ばれる界面活性剤

(E)上記(A)から(D)を溶解する有機溶剤を含有することを特徴とする遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明に使用する化合物について詳細に説明する。本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、感光性化合物として活性光線または放射線の照射により酸を発生する化合物(光酸発生剤ともい

う)、ナフトキノンジアジド-4(5)-スルホン酸エステル化合物等を含むことができる。本発明においては、光酸発生剤が好ましい。

【0022】本発明で使用される活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色変色剤、光変色剤、あるいはマイクログレジスト等々に使用されている公知の光(400～200nmの紫外線、遠紫外線、特に好ましくは、g線、h線、i線、KrFエキシマレーザー光)、ArFエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線又はイオンビームにより酸を発生する化合物およびそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0023】また、その他の本発明に用いられる活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物としては、たとえばS.I.Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387(1974)、T.S.Bal et al., Polymer, 21, 423(1980)等に記載のジアンモニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、同4,069,057号、特開平3-140140号等に記載のアンモニウム塩、D.C.Necker et al., Macromolecules, 17, 2668(1984)、C.S.Wen et al., Tech. Proc. Conf. Rad. Curing Asia, p478 Tokyo, Oct(1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J.V.Grivello et al., Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、Chem. Eng. News, Nov. 28, p31(1988)、欧州特許第104,143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150,848号、特開平2-296,514号等に記載のヨードニウム塩、J.V.Grivello et al., Polymer J., 17, 73(1985)、J.V.Grivello et al., J. Org. Chem., 43, 3055(1978)、W.R.Watt et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789(1984)、J.V.Grivello et al., Polymer Bull., 14, 279(1985)、J.V.

Crivello et al., *Macromolecules*, 14(5), 1141(1981), J. V. Crivello et al., *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 2877(1979), 欧州特許第370,693号, 同161,811号, 同410,201号, 同339,049号, 同233,567号, 同297,443号, 同297,442号, 米国特許第3,902,114号同4,933,377号, 同4,760,013号, 同4,734,444号, 同2,833,827号, 米国特許第2,904,626号, 同3,604,580号, 同3,604,581号, 特開平7-28237号, 同8-27102号等に記載のスルホニウム塩。

【0024】J.V. Crivello et al., *Macromolecules*, 10(6), 1307(1977), J.V. Crivello et al., *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 1047(1979)等に記載のセレンニウム塩, C.S. Wen et al., *Tech. Proc. Conf. Rad. Curing Asia*, 478 Tokyo, Oct(1988)等に記載のアルミニウム塩等のオニウム塩, 米国特許第3,905,815号, 特公昭46-4605号, 特開昭46-36281号, 特開昭55-32070号, 特開昭60-23973号, 特開昭61-169835号, 特開昭61-169837号, 特開昭62-58241号, 特開昭62-212401号, 特開昭63-70243号, 特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物, K. Neier et al., *J. Rad. Curing*, 13(4), 26(1986), T.P. Gill et al., *Inorg. Chem.*, 19, 3007(1980), D. Astruc, *Acc. Chem. Res.*, 19(12), 377(1986), 特開平2-16145号等に記載の有機金属/有機ハロゲン化合物, S. Hayase et al., *J. Polymer Sci.*, 25, 753(1987), E. Reichman et al., *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 23, 1(1985), Q.Q. Zhu et al., *J. Photochem.*, 36, 85, 39, 317(1987), B. Ait et al., *Tetrahedron Lett.*, (24) 2205(1973), D.H.R. Barton et al., *J. Chem. Soc.*, 3571(1965), P.M. Collins et al., *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1695(1975), M. Radzins et al., *Tetrahedron Lett.*, (17), 1445(1975), J.W. Walker et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 7170(1988), S.C. Busman et al., *J. Imaging Technol.*, 11(4), 191(1985), H.N. Houlihan et al., *Macromolecules*, 21, 2001(1988), P.M. Collins et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 532(1972), S. Hayase et al., *Macromolecules*, 18, 1799(1985), E. Reichman et al., *J. Electrochem. Soc., Solid State Sci. Technol.*, 130(6), F.M. Houlihan et al., *Macromolecules*, 21, 2001(1988), 欧州特許第0290,750号, 同046,083号, 同156,535号, 同271,851号, 同0,388,343号, 米国特許第3,901,710号, 同4,181,531号, 特開昭60-19858号, 特開昭63-133022号等に記載のO-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤, M. TUNOKA et al., *Polymer Preprints Japan*, 35(8), G. Berner et al., *J. Rad. Curing*, 13(4), W.J. Mills et al., *Coating Technol.*, 55(697), 45(1983), Akzo, H. Adachi et al., *Polymer Preprints Japan*, 37(3), 欧州特許第0199,672号, 同84515号, 同044,115号, 同618,564号, 同0101,122号, 米国特許第4,371,605号, 同4,431,774号, 特開昭64-18143号, 特開平2-245756号, 特開平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物, 特開昭61-166544号, 特開平2-71270号等に

記載のジスルホン化合物, 特開平3-103854号, 同3-103856号, 同4-210960号等に記載のジアゾケツスルホン, ジアゾジスルホン化合物を挙げることができる。

【0025】また, これらの光により酸を発生する基, あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物, たとえば, M.E. Woodhouse et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 5586(1982), S.P. Pappas et al., *J. Imaging Sci.*, 30(5), 218(1986), S. Kondet al., *Makrosol. Chem., Rapid Commun.*, 9, 625(1988), Y. Yamada et al., *Makrosol. Chem.*, 152, 153, 163(1972), J.V. Crivello et al., *J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed.*, 17, 3845(1979), 米国特許第3,849,137号, 米国特許第3914407, 特開昭63-26653号, 特開昭55-164824号, 特開昭62-69263号, 特開昭63-146038, 特開昭63-163452号, 特開昭62-153853号, 特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

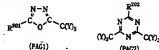
【0026】さらにV.N.R. Pillai, *Synthesis*, (1), 1(1980), A. Abad et al., *Tetrahedron Lett.*, (47) 4555(1971), D.B.R. Barton et al., *J. Chem. Soc., (C)*, 329(1970), 米国特許第3,779,778号, 欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0027】上記活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で, 特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体または一般式(PAG2)で表されるS-トリアジン誘導体。

【0028】

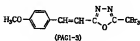
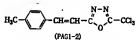
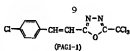
【化5】



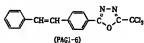
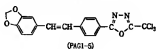
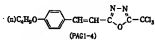
【0029】式中, R²⁰¹は置換もしくは未置換のアリール基, アルケニル基, R²⁰²は置換もしくは未置換のアリール基, アルケニル基, アルキル基, -C(Y)₃をしめす。Yは塩素原子または臭素原子を示す。具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0030】

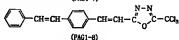
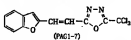
【化6】

【0031】
【化7】

10



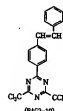
20



30

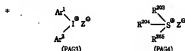


【0032】
【化8】



【0033】(2) 下記一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、または一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩、

【0034】
【化9】



【0035】ここで Ar¹、Ar²は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコシカルボニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基およびハロゲン原子が挙げられる。

【0036】R²⁰³、R²⁰⁴、R²⁰⁵は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数6〜14のアリール基、炭素数1〜8のアルキル基およびそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1〜8のアルコキシ基、炭素数1〜8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシ基、ヒドロキシ基およびハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1〜8のアルコキシ基、カルボキシ基、アルコシカルボニル基である。

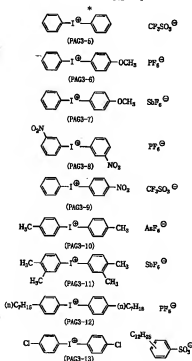
【0037】Z-は対アニオンを示し、例えば BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SiF_6^{2-} 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多環芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0038】また R^{202} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの2つおよび Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい。

【0039】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

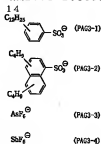
【0040】

【化10】



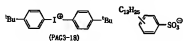
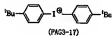
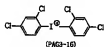
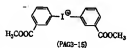
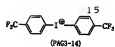
【0041】

【化11】



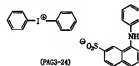
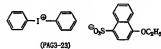
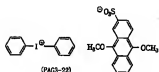
【0042】

【化12】



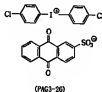
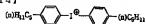
[0043]

[化13]



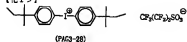
[0044]

[化14]



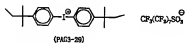
【0045】

【化15】



【0047】

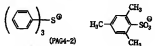
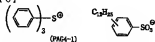
【化17】



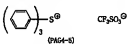
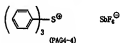
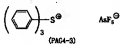
10

【0046】

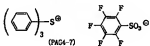
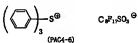
【化16】



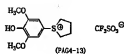
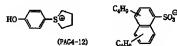
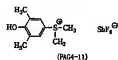
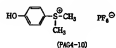
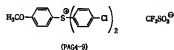
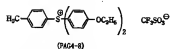
20



30

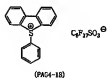
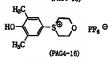
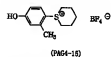
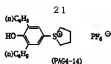


40



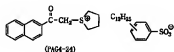
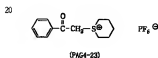
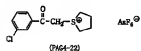
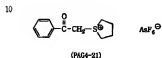
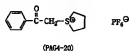
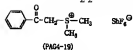
【0048】

【化18】

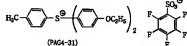
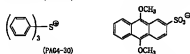
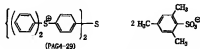
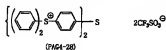
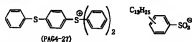
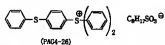
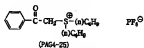


{0049}
[化19]

22

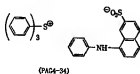
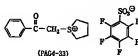
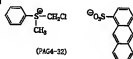


30 {0050}
[化20]

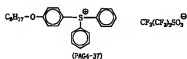
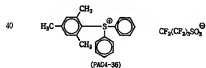
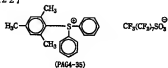


【0051】

【化21】



*【化22】



【0052】

* 50

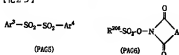
25

【0053】一般式(PAG3)、(PAG4)で示される上記オニウム塩は公知であり、例えばJ.W.Knapczyk et al., J. Am. Chem. Soc., 91, 145(1969)、A.L.Maycock et al., J. Org. Chem., 35, 2532, (1970)、E. Goethals et al., Bul. Soc. Chem. Belg., 73, 546, (1964)、R.N.Leicester, J. Am. Chem. Soc., 51, 3587(1929)、J.V.Crivello et al., J. Polym. Chem. Ed., 18, 2677(1980)、米国特許第2,807,648号および同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

【0054】(3)下記一般式(PAG5)で表されるジスルホン誘導体または一般式(PAG6)で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0055】

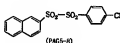
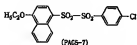
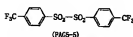
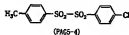
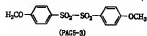
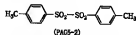
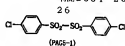
【化23】



【0056】式中、 Ar^2 、 Ar^4 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。R²⁰⁴は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。具体例として以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

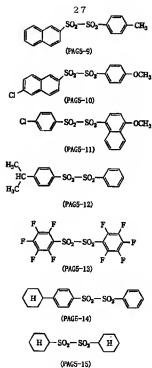
【0057】

【化24】



【0058】

【化25】

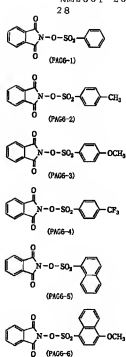


【0059】
 【化26】

10

20

30 【0060】
 【化27】



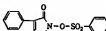
29



(PAG6-7)



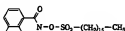
(PAG6-8)



(PAG6-9)



(PAG6-10)



(PAG6-11)



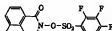
(PAG6-12)

【0061】

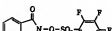
【化28】



(PAG6-13)



(PAG6-14)



(PAG6-15)

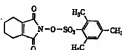
【0062】

【化29】



(PAG6-16)

10

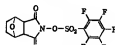


(PAG6-17)



(PAG6-18)

20



(PAG6-19)

30

【0063】上記光酸発生剤において特に好ましいものは、(PAG3)～(PAG6)で示され、且つ活性光線又は放射線の照射により発生する酸が有機スルホン酸である化合物である。これらの光酸発生剤を用いることで、高温度かつ矩形なパターン形状のポジ画像を得ることができる。

【0064】これらの活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量は、レジスト組成物の全重量(塗布溶媒を除く)を基準として通常0.001～4.0重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.01～2.0重量%、更に好ましくは0.1～5重量%の範囲で使用される。活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量が、0.001重量%より少ないと感度が低くなり、また添加量が4.0重量%より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロファイルの悪化や、プロセス(特にベーク)マージンが狭くなり好ましくない。

【0065】次に(B)上記酸分解性樹脂(酸分解性樹脂)について説明する。式(C1)および(C2)中、R₂₁～R₂₆は、同じでも異なってもよく、水素原子、置換基を有していてもアルキル基、置換基を有していてもよい環状炭化水素基、ハロゲン原子、シアノ基、カルボキシル基、-C(=O)-Y-A-R₂₉、-C(=O)-Y-A-COO(CH₂)₂SiR''R'''、-COOR₂₁、-COO(CH₂)₂SiR''R'''ただしR₂₁～

50

R_{C4} のうち少なくとも一つは $-C(=O)-Y-A-CO$
 $O(CH_2)_2SiR'R''R'''$ か $-COO(CH_2)_2SiR'$
 $R''R'''$ のいずれかであり、同様に R_{C5} と R_{C6} のう
 ち少なくとも一つは $-C(=O)-Y-A-COO(CH_2)_2SiR'R''R'''$ か $-COO(CH_2)_2SiR'R''R'''$
 R''' のいずれかである。

【0066】 R' 、 R'' および R''' は、同一でも異なっ
 てよく、アルキル基、トリアルキルシリル基またはトリ
 アルキルシリルオキシ基を表す。Yは、酸素原子、イ
 オウ原子、 $-NH-$ 、 $-NHSO_2-$ 、 $-NHOSO_2NH$
 10 から選ばれる2個の結合基、 R_0 は、 $-COOH$ 、 $-$
 $COOR_{10}$ (R_{10} は R_{11} の定義と同義および上記ラ
 クトン構造)、 $-CN$ 、水酸基、置換基を有しているも
 よいアルコキシ基、 $-CONH-R_{11}$ 、 $-CONHS$
 O_2-R_{11} または上記ラクトン構造を表す。

【0067】 R_{11} は置換基を有しているもよいアルキ
 ル基、置換基を有しているもよい環状アルキル基を表
 す。Aは単結合、アルキレン基、置換アルキレン基、エ
 ーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル
 基、アミド基、スルホンアミド基、ウレタン基または
 ウレアよりなる群から選択される単独あるいは2つ以上
 の基の組み合わせを表す。

【0068】 R_{29} と R_{30} は、同じでも異なっているもよ
 く、水素原子または置換基を有しているもよいアルキ
 ル基を表す。a、bはそれぞれ1または2を表す。

【0069】 R' 、 R'' 、 R''' において、上記アルキ
 ル基としては、炭素数1〜10の直鎖または分岐のアルキ
 ル基が好ましく、より好ましくは炭素数1〜6の直鎖ま
 たは分岐のアルキル基であり、更に好ましくはメチル
 基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブ
 10 テル基、i-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基
 である。トリアルキルシリル基のアルキル基としては炭
 素数1〜6の直鎖または分岐のアルキル基であり、更に
 好ましくはメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-
 プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、s-ブチル
 基、t-ブチル基であり、中でも最も好ましいのはメチ
 ル基である。トリアルキルシリルオキシ基のアルキル基
 としては、炭素数1〜6の直鎖または分岐のアルキル基
 であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、n-プロ
 15 ピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル
 基、s-ブチル基、t-ブチル基であり、中でも最も好
 ましいのはメチル基である。

【0070】 R_{41} 〜 R_{46} 、 R_{10} 、 R_{11} におけるアルキ
 ル基としては、炭素数1〜10個の直鎖状あるいは分岐
 状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数1〜6
 個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ま
 しくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピ
 20 ル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、
 t-ブチル基である。

【0071】 R_{01} 〜 R_{03} における環状炭化水素基として

は、例えば環状アルキル基、有酸素炭化水素であり、シ
 クロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル
 基、アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル
 基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、ト
 リシクロデカニル基、ジシクロペンタニル基、ノボルナ
 エポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメン
 チル基、テトラシクロデカニル基等を行うことができる。

【0072】 R_{49} におけるアルコキシ基としては、メト
 キシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭
 素数1〜4個のものが挙げることができる。

【0073】 R_{11} における環状アルキル基としては、
 シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル
 基、アダマンチル基、2-メチル-2-アダマンチル
 基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、ト
 リシクロデカニル基、ジシクロペンタニル基、ノボルナ
 エポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメン
 チル基、テトラシクロデカニル基等を行うことができ
 る。

【0074】上記アルキル基、環状炭化水素基、環状アル
 キル基、アルコキシ基における更なる置換基として
 は、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルコキ
 シ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基等を行う
 ことができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エ
 トキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1〜4
 個のものが挙げることができる。アシル基としてはホルミ
 ル基、アセチル基等を行うことができる。アシルオキシ
 基としてはアセトキシ基等を行うことができる。

【0075】Aにおけるアルキレン基、置換アルキレン
 基としては、下記で示される基を行うことができる。

$-C(R_a)(R_b)-$ 、
 式中、

R_a 、 R_b ：水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハ
 ロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一
 でも異なっているもよく、アルキル基としてはメチル
 基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基
 等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル
 基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基よりなる群
 から選択された置換基を表す。置換アルキル基の置換基
 40 としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げ
 ることができる。アルコキシ基としてはメトキシ基、エ
 トキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1〜4
 個のものを挙げることができる。rは1〜10の整数を
 表す。ハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子、フッ
 素原子、碘素原子等を行うことができる。

【0076】本発明に用いる酸分解性樹脂はノルボルネ
 ン骨格を有する単量体を重合、必要ならポリマー反応す
 ることにより得られる。重合反応に関してはアゾ系開始
 剤等の一般的なラジカル開始剤を用いたラジカル重合によ
 50 っても得ることができるが、より好ましくは遷移金属

錯体等の配位重合触媒を用いた開環重合により合成される。また開環重合により得られた樹脂は安定性及光学吸収の観点から還元して用いるのが好ましい。

【0077】酸分解性樹脂は、一般式(C1)及び/または(C2)の単量体繰り返し単位を1種あるいは複数含む以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基膜密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要要件である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な単量体繰り返し単位との共重合体として使用することができる。好ましい共重合成分としては

下記一般式(cV)又は(cVI)で表される繰り返し

単位を挙げることができる。

【0078】

【化30】



(cV)



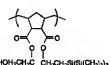
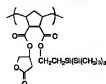
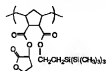
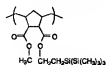
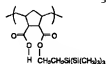
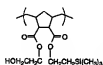
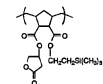
(cVI)

【0079】ここで、Zは酸素原子、-NH-、-N(-R₀₁₁)-、-N(-OSO₂R₀₁₁)-を表し、R₀₁₁も前記と同様の置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよい環状アルキル基を表す。上記一般式(C1)及び(C2)で表される繰り返し単位の好ましい具体例としては、以下のものが挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

【0080】

【化31】

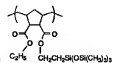
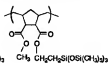
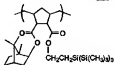
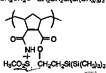
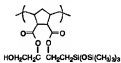
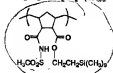
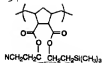
35



[0081]

* * [化32]

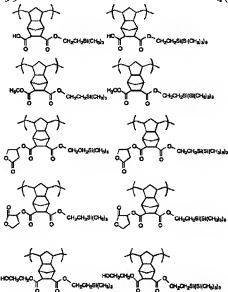
37



【0082】

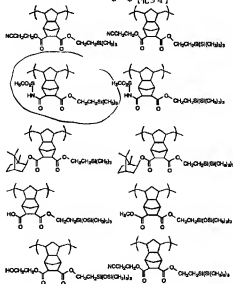
* 30 * 【化33】

39



[0083]

* * [化34]



【0084】本発明に係る樹脂は、本発明の効果があるに得られる範囲内で、更に以下のような単量体が該樹脂を構成する繰り返し単位を与えるものとして共重合されていてもよいが、下記単量体に限定されるものではない。これにより、前記樹脂に要求される性能、特に

(1) 塗布剤に対する溶解性、(2) 製膜性(ガラス転移点)、(3) アルカリ現像性、(4) 膜べり(親疎水性、アルカリ可溶性基選択)、(5) 未露光部の基板への密着性、(6) ドライエッチング耐性、の調整が可能となる。このような共重合単量体としては、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を1個有する化合物などを挙げることができる。

【0085】具体的に、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル(アルキル基の炭素原子数は1~10のものが多い)アクリレート(例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニール、クロロエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート2、2-ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレートなど)；

【0086】メタクリル酸エステル類、例えばアルキル(アルキル基の炭素原子数は1~10のものが多い)メタクリレート(例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロロベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2、2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど)；

【0087】アクリルアミド類、例えばアクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、(アルキル基としては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヒープチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基などがある。)、N、N-ジアルキルアクリルアミド(アルキル基としては炭素原子数1~10のもの、例え

ばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基などがある。)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミドなど；

【0088】メタクリルアミド類、例えばメタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド(アルキル基としては炭素原子数1~10のもの、例えばメチル基、エチル基、ヒープチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基などがある。)、N、N-ジアルキルメタクリルアミド(アルキル基としてはエチル基、プロピル基、ブチル基などがある。)、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミドなど；

【0089】アリル化合物、例えばアリルエステル類(例えば酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルなど)、アリルオキシエタノールなど；

【0090】ビニルエーテル類、例えばアルキルビニルエーテル(例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロロエチルビニルエーテル、1-メチル-2、2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチルグリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフル

フルビニルエーテルなど)；

【0091】ビニルエステル類、例えばビニルブチラート、ビニルイソブチラート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロアセテート、ビニルジクロアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラテート、ビニルβ-フェニルブチラート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレートなど；

【0092】イタコン酸ジアルキル塩(例えばイタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなど)；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等がある。

【0093】本発明に係る樹脂において、一般式(C1)及び/または(C2)で表される繰り返し単位の含有量は、所望のレジストのO₂プラズマエッチング耐性、感度、パターンング防止、基質密着性、レジストアロファイル、さらには一般的なレジストの必要要件である解像力、耐熱性、等を勘案して適宜設定することができる。一般的に、本発明に係る樹脂における

一般式(C1)及び/または一般式(C2)で表される繰り返し単位の含有量は、各々、樹脂の全単量体繰り返し単位中10モル%以上が適当であり、好ましくは20モル%以上、更に好ましくは30モル%以上である。

【0094】また、上記更なる共重合成分の単量体に基づく繰り返し単位の樹脂中の含有量は所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的に、一般式(C1)と一般式(C2)で表される繰り返し単位を合計した総モル数に対して90モル%以下が好ましく、より好ましくは80モル%以下、さらに好ましくは70モル%以下である。この更なる共重合成分の単量体に基づく繰り返し単位の量が90モル%を越えると本発明の効果が十分に発現しないため好ましくない。

【0095】本発明に係る樹脂は、一般式(I)で表される繰り返し単位に相当する単量体及び無水マレイン酸と、共重合成分を用いる場合は該共重合成分の単量体と共重合し、重合触媒の存在下に共重合し、得られた共重合体の無水マレイン酸に由来する繰り返し単位を、塩基性あるいは酸性条件下にアルコール類と開環エステル化し、あるいは加水分解し、しかる後生成したカルボン酸部位を所望の置換基に変換する方法によっても合成することができる。

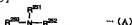
【0096】本発明に係る樹脂の重量平均分子量は、GPC法によりポリスチレン換算値として、好ましくは1,000~200,000である。重量平均分子量が1,000未満では耐熱性やドライエッチング耐性の劣化が見られるため好ましくなく、200,000を越えると現像性が劣化したり、粘度が高くなるため製膜性が劣化するなど好ましくない結果を生じる。

【0097】本発明のポジ型フォトレジスト組成物において、本発明に係る樹脂(ポリマー)の組成物全体中の配合量は、全レジスト固形分中40~99.99重量%が好ましく、より好ましくは50~99.97重量%である。

【0098】本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、(C)有機塩基性化合物を含有することが好ましい。有機塩基性化合物としては、以下のものが挙げられる。

【0099】

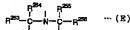
【化35】



【0100】ここで、 R^{251} 、 R^{251} および R^{252} は、同一または異なり、水素原子、炭素数1~6のアルキル基、炭素数1~6のアミノアルキル基、炭素数1~6のヒドロキシルアルキル基または炭素数6~20の置換もしくは非置換のアリール基であり、ここで R^{251} と R^{252} は互いに結合して環を形成してもよい。

【0101】

【化36】



【0102】(式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} および R^{256} は、同一または異なり、炭素数1~6のアルキル基を示す)

更に好ましい化合物は、一分子中に異なる化学的環境の窒素原子を2個以上有する含窒素塩基性化合物であり、特に好ましくは、置換もしくは未置換のアミノ基と窒素原子を含む環構造の両方を含む化合物もしくはアルキルアミノ基を有する化合物である。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾール、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のビミジン、置換もしくは未置換のアリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のピペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0103】好ましい具体例の化合物として、グアニジン、1,1-ジメチルグアニジン、1,1,3,3,3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-メチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-ビペリジノビペリジン、2-イミノビペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-

5-メチルビザゾール、5-アミノ-3-メチル-1-
p-トリルビザゾール、ビラジン、2-(アミノメチル)-
5-メチルビラジン、ヒミジン、2、4-ジア
ミノヒミジン、4、6-ジヒドロキシヒミジン、2-
ビラゾリン、3-ビラゾリン、N-アミノモルフォリ
ン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、1、5-
ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、1、8-
ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、
2、4、5-トリフェニルイミダゾール、N-メチルモ
ルホリン、N-エチルモルホリン、N-ヒドロキシエチ
ルモルホリン、N-ベンジルモルホリン、シクロヘキシ
ルモルホリノエチルチオウレア(CHMETU)等の3
級モルホリン誘導体、特開平11-52575号公報に
記載のヒンダードアミン類(例えば該公報(0005)
に記載のもの)等が挙げられるがこれに限定されるもの
ではない。

【0104】特に好ましい具体例は、1、5-ジアザビ
シクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、1、8-ジアザビシク
ロ[5.4.0]ウンデカ-7-エン、1、4-ジアザビシク
ロ[2.2.2]オクタ-4-ジメチルアミノヒリジン、
ヘキサメチレンテトラミン、4、4'-ジメチルイミダ
ゾリン、ピロール類、ビラゾール類、イミダゾール類、ビ
ラジン類、ヒミジン類、CHMETU等の3級モル
ホリン類、ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-
ヘビリル)セバゲート等のヒンダードアミン類等
を挙げることができる。

【0105】中でも、1、5-ジアザビシクロ[4.
3.0]ノナ-5-エン、1、8-ジアザビシクロ
[5.4.0]ウンデカ-7-エン、1、4-ジアザビ
シクロ[2.2.2]オクタ-4-ジメチルアミノヒ
リジン、ヘキサメチレンテトラミン、CHMETU、ビ
ス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ヘビリル)
セバゲートが好ましい。

【0106】これらの有機塩基性化合物は、単独である
いは2種以上組み合わせで用いられる。有機塩基性化合
物の使用量は、レジスト組成物の全固形分に對し、通
常、0.001~10重量%、好ましくは0.01~5
重量%である。0.001重量%未満では上記有機塩
基性化合物の添加の効果が得られない。一方、10重量%
を超えると溶度の低下や非露光部の現像性が悪化する傾
向がある。

【0107】本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、
界面活性剤を含有することが好ましく、特にフッ素系界
面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と窒素
原子の両方を含有する界面活性剤、ノニオン系界面活
性剤の少なくとも1種の界面活性剤を含有することが好ま
しい。中でもフッ素系界面活性剤、シリコン系界面活
性剤及びフッ素原子と窒素原子の両方を含有する界面活
性剤が特に好ましい。本発明のポジ型フォトレジスト組
成物が上記酸分解性樹脂と上記界面活性剤とを含有するこ

とにより、250nm以下、特に220nm以下の波長
の露光光源の使用時に、現像欠陥とスカムの少ないレジ
ストパターンが得られるばかりでなく、露光再現性にも
優れたようになる。これらの界面活性剤として、例えば
特開昭62-3663号、特開昭61-226746号、特開昭61-2267
45号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平
7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開
平9-5888号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記
市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。使用
できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF30
1、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431
(住友スリーエム(株)製)、メガファックFI71、FI73、FI
76、FI89、B08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS
-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子
(株)製)、トロイゾルS-366(トロイキミカル
(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面
活性剤を挙げることができる。またポリトリオキサンボ
リマーSP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界
面活性剤として用いることができる。

【0108】他の界面活性剤としては、具体的には、ポ
リオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレ
ンステアリンエーテル、ポリオキシエチレンセチルエー
テル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオ
キシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレン
オクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノ
ニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキ
ルエーテル類、ポリオキシエチレン-ポリオキシシア
ロピレンブロックポリマー類、ソルビタンモノラウレ
ート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノス
テアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタン
トリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビ
タン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン
モノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパ
ルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステア
レート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエー
ト、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等
のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等の
ノニオン系界面活性剤等を挙げることができる。界面活
性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分を基準とし
て、通常、0.001重量%~2重量%、好ましくは
0.01重量%~1重量%である。これらの界面活性剤
は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わ
せて添加することもできる。

【0109】本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、
塗布溶剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテ
ルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテ
ルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエ
ーテルアセテート類、乳酸メチル、乳酸エチル等の乳酸
アルキルエステル類、プロピレングリコールモノメチル
エーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等

のアロピレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールノエチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2-ヘプタノン、アープチロラクトン、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル等のアルコキシプロピオン酸アルキル類、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル等のビルビン酸アルキルエステル類、N-メチルピロリドン、N、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルフォキシド等から選ばれた少なくとも1種の溶剤を用いて塗布される。

【0110】好ましくは、アロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、アロピレングリコールノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチルが挙げられる。これらの溶剤は単独あるいは混合して用いられるが、現像欠陥数が低減される事からアロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、乳酸アルキルエステル類それぞれから1種以上の溶剤を選択して混合して用いることが特に好ましい。ここで、これらの混合比は、重量比で95/5〜30/70が好ましい。本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、必要に応じて更に酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、上記以外の界面活性剤、光増感剤、および現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させることができる。

【0111】本発明のこのようなポジ型フォトレジスト組成物は基板の上に塗布され、薄膜を形成する。この塗膜の膜厚は0.4〜1.5 μmが好ましい。上記組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板(例：シリコン/二酸化シリコン被覆)上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは250 nm以下、より好ましくは220 nm以下の波長の遠紫外線である。具体的には、KrFエキシマレーザ(248 nm)、ArFエキシマレーザ(193 nm)、F₂エキシマレーザ(157 nm)、X線、電子ビーム等が挙げられ、特にArFエキシマレーザ(193 nm)が好ましい。

【0112】本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カルウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メタジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキ

シド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ビヘリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

【0113】本発明のポジ型フォトレジスト組成物によるレジストを2層レジストの上層レジストとして使用する場合、上層レジストパターンを保護マスクとして下層の有機高分子膜の酸素プラズマによるエッチングが行なわれるが、この上層レジストは酸素プラズマに対する十分な耐性を有する。本発明のポジ型フォトレジスト組成物の酸素プラズマ耐性は上層レジストのシリコン含有量や、エッチング装置、及びエッチング条件にも依存するが、エッチング選択比(下層と上層レジストとのエッチング速度比)は10〜100と充分大きく取ることができ。

【0114】また、本発明のポジ型フォトレジスト組成物によるパターン形成方法においては、まず、被加工基板上に有機高分子膜を形成する。この有機高分子膜は各種公知のフォトレジストでよく、たとえば、フジフィルムオーリン社製FHDシリーズ、FHIシリーズあるいはオーリン社製ORIシリーズ、住友化学社製PDIシリーズの各シリーズを例示することができる。この有機高分子膜の形成は、これを適当な溶剤に溶解させ、得られる溶液をスピコート法、スプレー法等により塗布することにより行なわれる。次いで、上記有機高分子膜の第1層上に、本発明のポジ型フォトレジスト組成物の膜を形成する。これは第1層と同様にレジスト材料を適当な溶剤に溶解させ、得られる溶液をスピコート法、スプレー法等により塗布することにより行なわれる。得られた2層レジストは次にパターン形成工程に付されるが、その第1段階として、まず第2層、すなわち上層のフォトレジスト組成物の膜にパターン形成処理を行なう。必要に応じてマスク合わせを行ない、このマスクを通して高エネルギー線を照射することにより、照射部分のフォトレジスト組成物をアルカリ水溶液に可溶とし、アルカリ水溶液で現像してパターンを形成する。

【0115】次いで、第2段階として有機高分子膜のエッチングを行なう。この操作は上記のレジスト組成物の膜のパターンをマスクとして酸素プラズマエッチングにより実施し、アスペクト比の高い微細なパターンを形成する。この酸素プラズマエッチングによる有機高分子膜のエッチングは、従来のホトエッチング操作による基板のエッチング加工の終了後に行なわれるレジスト膜の剥離の際に利用されるプラズマエッチングとまったく同一の技術である。この操作は、例えば円筒形プラズマエッチング装置、平行平板形プラズマエッチング装置により、反応性ガス、すなわちエッチングガスとして酸素を使用して実施することができる。さらに、このレジストパターンをマスクとして基板の加工が行なわれるが、加

工法としてはスパッタエッチング、ガスプラズマエッチング、イオンビームエッチング等のドライエッチング法を利用することができる。

【0116】本発明のレジスト膜を含む2層膜レジスト法によるエッチング処理は、レジスト膜の剥離操作によって完了する。このレジスト層の剥離は単に第1層の有機高分子材料の溶解処理によって実施することができる。この有機高分子材料は任意のフォトレジストであり、かつ、上記フォトリソグラフィ操作においてなら変質（硬化等）されていないので、各公知のフォトリソグラフィ自体の有機溶媒を使用することができる。あるいは、プラズマエッチング等の処理により、溶媒を使用することなく剥離することも可能である。

【0117】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

合成例（樹脂（1）の合成）

シクロペンタジエン7.2gと、2-（トリメチルシリル）エチルアクリレート17.2gをトルエン300mlに加えたのち、攪拌下で加熱反応させた。溶媒と未反応原料を減圧で留去した後、目的物を含む反応液をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン/酢酸エチル）にて精製し、純度98%の中間体モノマーAを得た。一方、シクロペンタジエン7.2gと、2-メトキシ

エチルアクリレート13.0gを用い、上記と同様な方法により中間体モノマーBを得た。

【0118】

【化37】



中間体モノマーA



中間体モノマーB

【0119】中間体モノマーAと中間体モノマーBを乾燥クロロベンゼンに溶解させた溶液を、六塩化タングステン0.15mol%、トリエチルアミン0.3mol%の乾燥クロロベンゼン溶液に加え攪拌した。30℃で18時間攪拌し、メタノールに再沈して、白色の酸無水物を取り出した。NMR測定から、モノマーの組成比は、6.4/3.6であった。またGPC測定より、重量平均分子量を求めたところ、ポリスチレン換算で8900であった。

【0120】上記と同様な方法で樹脂（2）～（7）を得た。上記樹脂（1）～（7）の各繰り返し単位のモル比率と重量平均分子量を以下に示す。

【0121】

【化38】

51
(圖1)

Mn 8600

(圖2)



Mn 13200

(圖3)



Mn 12200

(圖4)



Mn 14900

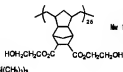
【0122】

* * 【化39】

53
(樹脂5)

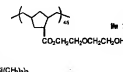
Mn 19800

(樹脂6)



Mn 16800

(樹脂7)



Mn 13100

【0123】(実施例1) 酸分解性ポリマー成分として樹脂(1) 2g、露光により酸を発生する化合物としてトリフェニルスルホニウムパーフルオロオクタンスルホネート 0.12g、DBU(1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン) 0.12g及び界面活性剤(W-1) 0.01gをアロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA) 19.2gに溶解し、0.1μmのメンブレンフィルターで精密ろ過し、レジスト液を得た。

【0124】シリコンウエハーにFH1-028Dレジスト(フジフィルムオーリン社製、i線用レジスト)をキャノン製コートーCD5-650を用いて塗布し、90℃、90秒ベークして膜厚0.83μmの均一膜を得た。これをさらに200℃、3分加熱したところ膜厚は0.71μmとなった。この上に上記で調整したレジスト液を塗布、90℃、90秒ベークして0.20μmの膜厚で塗設した。

【0125】こうして得られたウエハーをArFエキシマレーザーステッパに解像力マスクを装填して露光量と焦点を変化させながら露光した。その後クリーンルーム内で120℃、90秒加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド現像液(2.38%)で60秒現像し、蒸留水でリンス、乾燥してパターンを得た。走査型電子顕微鏡で観察したところ、感度17mJ/cm²で0.15μmのライン/スペースが解像していた。断面の矩形性は評価Aであった。感度は、0.1×50

*6μmのライン&スペース(1:1)のパターンが再現できる露光量として求めた。

【0126】なお、断面の矩形性は次のようにして3段階評価にて比較した。すなわち、基板とレジストパターンの側壁との角度を測定し、80°以上90°以下をA評価、70°以上80°未満のものをB評価、70°未満のものをC評価とした。さらに上記ウエハーをアルバック製平行平板型リアクティブイオンエッチング装置を用い、エッチングガスを酸素とし、圧力20ミリトル、印加パワー100mW/cm²の条件で15分間エッチング処理した。その結果を走査型電子顕微鏡で観察した。0.16μmパターンの寸法シフトは0.007μmであった。寸法シフトは、0.16μmのラインパターンにおいて酸素プラズマエッチング前後に観察される線幅変化量によって求めた。

【0127】現像欠陥数評価の為6インチのBare Si基板上に各レジスト膜を0.5μmに塗布し、真空吸着式ホットプレートで140℃、60秒間乾燥し、次に0.35μmコンタクトホールパターン(Hole Duty比=1.3)のテストマスクを介してNikonステッパ-NSR-1505EXにより露光した後、露光後加熱を120℃で90秒間行った。引き続き2.38%TMAH(テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液)で60秒間のパドル現像後、純水で30秒間水洗しスピン乾燥した。こうして得られたサンプルをクエールエー・テンコール(株)製KLA-2112

機により現像欠陥数を測定し、得られた1次データ値を現像欠陥数とした。結果は63であった。

【0128】実施例2～11及び比較例1

実施例1における酸分解性ポリマー(樹脂)、酸発生剤、溶剤、有機塩基化合物、界面活性剤の代わりに、それぞれ表1に示した酸分解性ポリマー、酸発生剤、溶

*剤、有機塩基化合物、界面活性剤を用いた以外は、実施例1と全く同じにしてポジ型フォトリソレジストを調整し、実施例1と同様に露光、現像、エッチング処理を行った。得られた性能については表2に示した。

【0129】

【表1】

	酸分解性樹脂	酸発生剤	溶剤	有機塩基	界面活性剤
実施例1	樹脂(1)	PAG4-8	PGMEA	DBU	W-1
実施例2	樹脂(2)	PAG3-5	PGMEA	DBU	W-1
実施例3	樹脂(3)	PAG3-34	PGMEA	TPI	W-2
実施例4	樹脂(4)	PAG4-8	EL	DBU	W-3
実施例5	樹脂(5)	PAG4-8	PGMEA	DMAP	W-4
実施例6	樹脂(6)	PAG4-5	PGMEA	TPI	W-1
実施例7	樹脂(7)	PAG8-4	EL	DBU	W-1
実施例8	樹脂(1)	PAG4-28	PGMEA	DBU	W-2
実施例9	樹脂(1)	PAG4-5	PGMEA	DBU	W-1
実施例10	樹脂(1)	PAG4-2	PGMEA	DBU	W-1
実施例11	樹脂(1)	PAG4-7	PGMEA	DBU	W-2
比較例1	樹脂R1	PAG4-5	PGMEA	DBU	W-1

DMAP:4-ジメチルアミノピリジン

TPI:2,4,5-トリフェニルイミダゾール

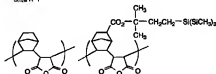
【0130】表1において、比較例に用いた樹脂R1

は、下記構造のものである。

樹脂R1

※【0131】

※【化40】



【0132】樹脂R1は、SPIE第3678巻564ページ記載の方法により合成した。NMR測定から、モノマーの組成比は、67/33であった。またGPC測定より、重量平均分子量を求めたところ、ポリスチレン換算で19700であった。

【0133】また、界面活性剤としては、

W-1:メガファックF176(大日本インキ(株)製)(フッ素系)

W-2:メガファックR08(大日本インキ(株)製)★

★(フッ素及びシリコン系)

W-3:ポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)

W-4:ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル溶剤であるELは、乳酸エチルを表し、混合溶剤は、重量比を表す。

【0134】

【表2】

表2

	解像力 (μm)	感度 (mJ/cm^2)	矩形性	寸法シフト	現像欠陥数
実施例1	0.15	17	A	0.007	63
実施例2	0.14	20	A	0.006	61
実施例3	0.15	21	B	0.006	72
実施例4	0.14	19	B	0.006	59
実施例5	0.16	20	A	0.006	63
実施例6	0.16	21	A	0.006	56
実施例7	0.15	24	A	0.006	58
実施例8	0.15	30	B	0.006	54
実施例9	0.15	25	A	0.006	77
実施例10	0.15	21	B	0.007	58
実施例11	0.14	24	B	0.010	62
比較例1	0.17	38	C	0.015	93

【0135】上記表2に示すように、本発明のボジ型フォトレジスト組成物は、優れた感度、解像力を有し、且つパターン矩形性が良好で、寸法シフト及び現像欠陥数が著しく軽減されているのが判る。

【0136】(実施例12～15、比較例2) 上記実施例1～4及び比較例の組成物について、露光装置A RF*

表3

	解像力 (μm)	感度 (mJ/cm^2)	矩形性	寸法シフト	現像欠陥数
実施例12	0.16	41	A	0.006	59
実施例13	0.16	40	A	0.007	62
実施例14	0.15	38	B	0.006	71
実施例15	0.16	38	B	0.006	66
比較例2	0.18	52	C	0.017	85

【0138】上記表3に示すように、本発明のボジ型フォトレジスト組成物は、優れた感度、解像力を有し、且つパターン矩形性が良好で、寸法シフト及び現像欠陥数が著しく軽減されているのが判る。

【0139】

【発明の効果】本発明は、半導体デバイスの製造において、高感度であって、0.16 μm 以下の高解像力を有

* ステッパーの代りに、KRFステッパー（キャノン（株）製FPA-3000EX3）を用いて露光した以外は、上記と同様にして実験を行い、その結果を実施例12～15及び比較例2として下記表3に示す。

【0137】

【表3】

※し、しかも矩形形状を有するレジストパターンを考え、現像液への濡れ性が良好で現像欠陥が少ないボジ型フォトレジスト組成物を提供できる。また、2層レジスト法において、酸系プラズマエッチング工程での下層へのパターン転写の際に寸法シフトが小さいボジ型フォトレジスト組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.

識別記号

F1

H01L 21/30

テーマコード(参考)

573